

**PRODUCTION OF ALUMINUM NITRIDE POWDER COMPOSITION**

Patent Number: JP63274605  
Publication date: 1988-11-11  
Inventor(s): MIYAMOTO YOSHIO; others: 03  
Applicant(s): UNIV OSAKA; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP63274605  
Application Number: JP19870108466 19870430  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B21/072  
EC Classification:  
Equivalents: JP1829235C, JP5042363B

**Abstract**

**PURPOSE:** To shorten the time required for production and to increase energy efficiency by heating part of powder mixture or its formed material consisting of aluminum metal powder and aluminum nitride powder, and/or compd. or metal powder contg. group IIa and IIIa elements in the periodic table and carrying out a reaction by heat generated due to the nitriding reaction like a chain reaction.

**CONSTITUTION:** The nitriding reaction is caused by heating part of powder mixture or its pressure formed material consisting of aluminum metal powder, aluminum nitride powder and  $\geq 1$  kind compd. or metal powder contg. group IIa and IIIa elements in the periodic table, in nitrogen contg. atm. and thereby the nitriding chain reaction is carried out successively in adjacent part by heat generated due to the reaction. By this method, the nitriding reaction in the whole system is completed in a short time. The totals amt. of aluminum nitride powder and  $\geq 1$  kind compd. or metal powder contg. group IIa and IIIa elements in the periodic table is preferably 1:0.05-1:2.0 in weight ratio to the amt. of aluminum metal powder.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-274605

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)11月11日

C 01 B 21/072

B-7508-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法

⑮ 特 願 昭62-108466

⑯ 出 願 昭62(1987)4月30日

⑰ 発 明 者 宮 本 欽 生 兵庫県川西市緑台1丁目8番37号

⑰ 発 明 者 小 泉 光 恵 大阪府豊中市玉井町3丁目6番22号

⑰ 発 明 者 坂 上 仁 之 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑰ 発 明 者 仲 田 博 彦 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑰ 出 願 人 大 阪 大 学 長 大阪府吹田市山田丘1番1号

⑰ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑰ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 金属アルミニウム粉末と窒化アルミニウム粉末と周期律表Ⅱa族元素、Ⅲa族元素含有化合物または金属粉末の少くとも1種以上の混合粉末を、又はそれを加圧した成型体の一部を窒素含有雰囲気中で加熱して窒化反応を開始し、反応によって生ずる発熱により隣接する部分の窒化反応を連鎖的に順次進行させ短時間に系全体の窒化反応を終了させることを特徴とする窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(2) 該Ⅱa、Ⅲa族元素が、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン系希土類元素であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(3) 金属アルミニウム粉末に対して、窒化アルミニウム粉末及び、Ⅱa族、Ⅲa族元素含有化合物

又は金属粉末の少くとも1種の合計量が重量比で1:0.05~1:2.0であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(4) 該Ⅱa、Ⅲa族含有化合物粉末が、酸化物、窒化物、炭化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩のいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(5) 金属アルミニウム粉末重量の1.52倍と窒化アルミニウム粉末重量との合計重量に対してⅡa族、Ⅲa族含有化合物又は金属粉末の少くとも1種以上の合計が0.2~20重量%の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(6) 窒素含有雰囲気中の圧力が1.0気圧以上であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(7) 窒素含有雰囲気が窒素ガス又はアンモニアガスまたは加熱により窒素含有雰囲気ガスとなる化合物の少くとも1種を用いることを特徴とする特

特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(8) 金属アルミニウム粉末の平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下、酸素含有量が2重量%以下、および酸素を除く不純物量が0.5%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

(9) 窒化アルミニウム粉末の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下、酸素含有量が3重量%以下および酸素を除く不純物量が0.2重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### イ. 本発明の利用分野

本発明は窒化アルミニウム粉末の製造方法に関するものであり、特に高熱伝導性、高電気絶縁性、耐熱耐食性等を必要とする電子回路部材、耐熱部材に用いられる窒化アルミニウム焼結体の原料粉末として、高純度で粒径の小さい窒化アルミニウム粉末組成物の製造方法に関するものである。

上記(2)の方法においても製造された窒化アルミニウムの窒化率を向上させるために、カーボンを過剰に添加し、窒素含有雰囲気中で $1700\sim 2000^{\circ}\text{C}$ の高温で還元窒化後、残存カーボンを酸素含有雰囲気中 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ で除去する必要があり、(1)の方法と同様に製造に長時間を要し、多大な熱エネルギーが必要であった。

上記(3)の方法においては、生成される窒化アルミニウム粉末の粒径が最小でも約 $10\mu\text{m}$ 程度の粗粒であり、粒度分布も広いものであった。

上記(4)、(5)の方法は、工業的規模で窒化アルミニウムを作るのに適していない。

窒化アルミニウムはイオン結合性が大きく、難焼結性の物質であり、窒化アルミニウム粉末の焼結体を製造する場合、なんらかの焼結助剤を添加し、焼結を促進することが知られている。しかしながら、焼結体の密度および熱伝導率等は焼結前の焼結助剤の粉末形状、粒度分布、分散状態によって大きく影響される。焼結助剤は通常エタノール等の有機溶剤を用いてボールミル等により湿式混合

#### ロ. 従来技術

従来、窒化アルミニウム粉末の製造方法としては、(1)金属アルミニウムの粉末または薄片を窒素またはアンモニアガス中で加熱し、直接窒化する方法あるいは(2)酸化アルミニウム粉末に炭素粉末を混合し、窒素またはアンモニアガス中で加熱し還元窒化する方法、(3)金属アルミニウムを溶融し窒素ガス中でアトマイズにより霧状にして窒化する方法、(4)アルミニウムのハロゲン化物とアンモニアガスとを反応させる方法、(5)アルミニウム塩化アンモニウムを熱分解する方法等が知られている。しかし上記(1)の方法では、金属アルミニウム粉末の融解凝集による窒化率低下防止のために、金属アルミニウムの融点以下の温度から窒化の完了する $1300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ まで長時間緩慢な加熱を行い、あるいは窒化反応の途中で粉末を粉砕して再び窒化反応を行い、さらに窒化完了した粉末を粉砕して粒径の調整を行う必要があった。このため製造工程が繁雑で長時間を要し、また熱エネルギー消費も大であった。

を行うが、この方法では、助剤の粉末形状、粒度分布、分散状態の制御に限界があり、満足すべきものではなかった。

#### ハ. 発明が解決しようとする問題点

本発明は上記した従来の窒化アルミニウム粉末製造および焼結助剤添加法の欠点に鑑み、特性の優れた窒化アルミニウム焼結体を容易に得ることのできる窒化アルミニウム粉末組成物を短時間でエネルギー効率よく製造する方法を提供するものである。

#### ニ. 問題点を解決するための手段

本発明は、窒素含有雰囲気中で金属アルミニウム粉末と窒化アルミニウム粉末およびまたは周期律表Ⅱa族、Ⅲa族含有化合物又は金属粉末の少なくとも1種を含む混合粉末および又は成形体の1部を加熱して窒化反応を開始し、反応に際して生じる発熱により、隣接する部分の窒化反応を連続的に進行させ、短時間に系全体の窒化反応を終了させることにより高純度で微粒かつ特性の優れた窒化アルミニウム焼結体を容易に得ることのでき

る窒化アルミニウム粉末組成物を短時間でエネルギー効率よく製造する方法に関する。

窒化アルミニウムの標準生成熱は  $-\Delta H^{\circ} = 320\text{KJ/mol}$  であり、金属アルミニウムの窒化時に大量の熱を発生する。この発熱を窒化反応のエネルギーとして利用し、連鎖的に窒化発熱反応を進行させる。この反応を制御するために窒化アルミニウム粉末および窒化アルミニウムの焼結を促進する化合物又は金属を添加することにより、金属アルミニウム粉末より、窒化アルミニウムを主成分とする粉末組成物を合成する方法が本発明の要旨である。

金属アルミニウム粉末の連鎖的窒化反応を進行させるためには、反応を開始する部分及び反応が進行する部分にある金属アルミニウム粉末の表面に反応に必要な十分の窒素源が存在する必要がある。このため窒素含有雰囲気を1.0気圧以上に加圧する。窒素含有雰囲気としては窒素又はアンモニアあるいはそれらを含有する非酸化性ガスが工業的に使用できる。但し、圧力が1.0気圧未満で

あると窒素存在量が小となり連鎖的窒化反応が進行しない。

また金属アルミニウム粉末単体であると窒化反応時の発熱が大きすぎて、金属アルミニウム粉末が融解、凝集して反応が進行しないか、反応が進行しても窒化されないアルミニウムが残存してしまう。これを防止するため緩衝剤として窒化アルミニウム粉末およびⅡa族、Ⅲa族元素含有化合物又は金属粉末の少くとも1種を添加する。金属化合物としては窒化アルミニウムの焼結を促進するⅡa族、Ⅲa族の酸化物、炭化物、窒化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩が好ましく、これら化合物のうちでも、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン系希土類化合物は特に焼結促進効果が著しく好ましい。

緩衝剤の添加量は金属アルミニウム1重量部に対して0.05~2.0重量部の範囲が好ましい。すなわち0.05重量部未満であると緩衝剤としての効果がなく、2.0重量部を越えると窒化反応時の発熱が小さすぎて反応が進行しない。

金属アルミニウム粉末重量の1.52倍と窒化アルミニウム粉末重量との合計重量に対し、Ⅱa族、Ⅲa族含有化合物または金属の少なくとも1種以上合計重量が0.2~20重量%の範囲であることが好ましい。すなわち0.2重量%以下であると、生成した窒化アルミニウム粉末組成物を用いた窒化アルミニウム焼結体の緻密化が促進されず、20重量%を越えると緻密化は促進されるが熱伝導率が低下する。

混合粉末の製法としては、ボール・ミル、振動ミル等の公知の方法でよく、混合粉末及び成形体の1部を加熱する方法は特に限定はなくカーボン等の抵抗体加熱、電子ビーム、レーザー等を用いることができる。

本発明で用いる金属アルミニウム粉末および窒化アルミニウム粉末は粒度が小さく、酸素含有量および酸素を除く不純物量が小さいことが望ましく、金属アルミニウム粉末は平均粒径 $30\mu\text{m}$ 以下、酸素含有量が2重量%以下、酸素を除く不純物量が0.5重量%以下、窒化アルミニウム粉末は平均

粒径 $8\mu\text{m}$ 以下、酸素含有量が3重量%以下、酸素を除く不純物量が0.2重量%以下であることが特に好適である。以下実施例により詳しく説明する。

#### 実施例 1

平均粒径 $8\mu\text{m}$ 、酸素含有量0.8重量%、酸素を除く不純物量0.3重量%の金属アルミニウム粉末に平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 、酸素含有量1.2重量%、酸素を除く不純物量0.01重量%の窒化アルミニウム粉末(A2N)を金属アルミニウム粉末1重量部に対して0.9重量部、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )0.12重量部の割合で添加し、エタノールを媒液として内面をナイロンでライニングしたボール・ミル、ポットと外面をナイロンでライニングしたボールとにより12時間混合し、窒素ガス中で加熱乾燥し、混合粉末を作製した。この混合粉末を $\phi 11 \times \phi 5 \times 15\text{mm}$ のペレット状に金型成形し、試料として第1図に示す反応装置内にセットした。圧力容器5内にガス供給管4より窒素ガスを導入し、50気圧の圧力とした。試料1の底部をリボンヒーター2

に 700W の電力を約 3 秒間通電して加熱した。窒化反応は底部から上部へ進行し約 1.5 秒で反応が完了した。このペレットを解砕して粉末とし、X 線回折パターンを測定した所、金属アルミニウムのピークは認められなかった。含有窒素の分析を行った所、添加した炭酸カルシウムを除いた重量の 33.4 重量%であった。走査型電子顕微鏡により粉末を観察した結果  $0.3 \mu\text{m}$  から  $3 \mu\text{m}$  程度の粒度であった。

この合成された窒化アルミニウム粉末組成物 500g に上記記載の窒化アルミニウム粉末 125g を加えて、エタノールを媒液として、内面をナイロンブライニングしたボール・ミル、ポットを窒素ガスを封入し、外面をナイロンブライニングしたボールを加えて 24 時間混合後、窒素ガス中で加熱乾燥して混合粉末を作製した。この混合粉末を  $\phi 12.5 \times 3.5 \text{ mm}$  の寸法のペレット状に成形し、窒素雰囲気中で 1900℃ で焼結した。焼結体の密度および熱伝導率をアルキメデス法およびレーザ・フラッシュ法で測定した所、それぞれ  $3.23 \text{ g/cm}^3$ 、 $160 \text{ W/m} \cdot \text{K}$

を示し、緻密で高熱伝導性を有する多結晶窒化アルミニウム焼結体となっていた。

#### 実施例 2, 3, 4, 5, 6, 7

炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) の替りに、硝酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ )、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ )、硝酸バリウム  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ )、稼酸イットリウム ( $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) とした以外はすべて実施例 1 と同一条件で合成および焼結を行った。その結果を第 1 表に示した。

#### 実施例 8

金属アルミニウム粉末 (A2) 1 重量部に対して、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 0.5 重量部の割合で添加した以外は実施例 1 と同一条件で窒化アルミニウム粉末組成物を合成し、この合成された窒化アルミニウム粉末組成物 100g に窒化アルミニウム粉末 425g を加えた以外は実施例 1 と同一条件で窒化アルミニウム焼結体を作製した。その結果を第 1 表に示した。

#### 実施例 9, 10

同一方法で合成、焼結を行った。その結果を第 1 表に示した。

炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) の替りに、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、硝酸バリウム  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  とした以外は、すべて実施例 8 と同一条件で合成および焼結を行った。その結果を第 1 表に示した。

#### 実施例 11, 12, 13, 14

金属アルミニウム粉末 (A2) 1 重量部に対して、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、硝酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸イットリウム ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) を各々 0.2, 0.3, 0.3, 0.15 重量部の割合で添加し、実施例 1 と同じ方法で窒化アルミニウム粉末組成物を合成した。

解砕後、この粉末組成物を  $\phi 12.5 \times 3.5 \text{ mm}$  のペレット状に成形し、実施例 1 と同一条件で窒化アルミニウム焼結体を作製した。その結果を表 1 に示した。

#### 実施例 15, 16

金属アルミニウム粉末 (A2) 1 重量部、窒化アルミニウム粉末 (A2N) 0.6 重量部に加え、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) を各々 0.2, 0.1 部の割合で添加し、実施例 11~14 と

第 1 表

	Al 重量部	Al N 重量部	添加物種類	重量部	窒素圧力 (気圧)	生成窒化アルミニウム組成物		窒化アルミニウム焼結体	
						換算窒素含有率 (wt%)	粒度 ( $\mu\text{m}$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{K}$ )
実施例 1	1	0.9	$\text{CaCO}_3$	0.13	50	33.4	0.3 ~ 3.5	3.23	160
" 2	1	0.9	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.13	50	33.7	0.2 ~ 3.0	3.24	155
" 3	1	0.9	$\text{BaCO}_3$	0.13	50	33.6	0.3 ~ 3.5	3.32	132
" 4	1	0.9	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.13	50	33.8	0.3 ~ 3.0	3.31	141
" 5	1	0.9	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.13	50	33.5	0.2 ~ 3.0	3.29	175
" 6	1	0.9	$\text{CeO}_2$	0.13	50	33.7	0.3 ~ 3.5	3.27	123
" 7	1	0.9	$\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.13	50	33.8	0.2 ~ 3.0	3.28	142
" 8	1	0	$\text{CaCO}_3$	0.5	50	33.6	0.2 ~ 3.0	3.26	131
" 9	1	0	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.5	50	33.8	0.2 ~ 3.5	3.30	144
" 10	1	0	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0.5	50	33.3	0.2 ~ 3.5	3.31	122
" 11	1	0	$\text{CaCO}_3$	0.2	50	33.0	0.2 ~ 3.0	3.24	141
" 12	1	0	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.3	50	33.5	0.3 ~ 3.5	3.26	155
" 13	1	0	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	0.3	50	33.2	0.2 ~ 3.5	3.32	165
" 14	1	0	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.15	50	32.9	0.3 ~ 4.0	3.30	176
" 15	1	0.6	$\text{CaCO}_3$	0.2	50	33.7	0.2 ~ 3.0	3.24	155
" 16	1	0.6	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.1	50	33.7	0.2 ~ 3.0	3.31	180

次に本発明の効果を明確にするため比較実施例を説明する。

#### 比較例 1

窒素ガス圧力を 0.7 気圧とした以外はすべて実施例 1 と同一条件で合成を行ったが、窒化反応が進行しなかった。

#### 比較例 2

窒化アルミニウム粉末 0.02 重量部、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 0.01 重量部とした以外はすべて実施例 1 と同一条件で合成を行ったが、窒化反応が進行しなかった。

#### 比較例 3

窒化アルミニウム粉末 1.5 重量部、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) 0.8 重量部とした以外はすべて実施例 1 と同一条件で合成を行ったが、窒化反応が進行しなかった。

#### 比較例 4

窒化アルミニウム粉末 1.0 重量部、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 0.0025 重量部とした以外はすべて実施例 1 と同一条件で合成および焼結を行った。

その結果、窒化アルミニウム焼結体の密度は、2.72  $\text{g}/\text{cm}^3$  であった。

#### 比較例 5

酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 0.6 重量部とした以外はすべて比較例 4 と同一条件で合成および焼結を行った。その結果、窒化アルミニウム焼結体の密度は 3.38  $\text{g}/\text{cm}^3$  で、熱伝導率は 72  $\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{K}$  であった。

#### ホ. 発明の効果

以上説明したように、窒素含有雰囲気中で、金属アルミニウム粉末と窒化アルミニウム粉末および又は II a 族、III a 族の少なくとも 1 種以上の金属酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩粉末を含む混合粉末および又は成形体の 1 部を加熱し窒化反応を開始し、反応に際して生じる発熱により隣接する部分の窒化反応を連鎖的に進行させ、短時間に系全体の窒化反応を終了させることにより、高純度で微粒かつ特性の優れた窒化アルミニウム焼結体を容易に得ることのできる窒化アルミニウム粉末組成物を短時間でエネルギー効率よく製造する

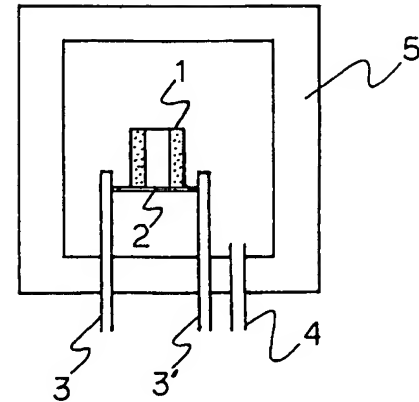
ことが出来る。

この窒化アルミニウム粉末組成物を用いた窒化アルミニウム焼結体は緻密で高熱伝導性を有し、電子回路部材等に好適に用いることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を説明するための概念図であり、1が成型体又は混合粉末、2が加熱用リボンヒーター、3、3'が通電用電極、4がガス供給管、5が圧力容器を示す。

### 第 1 図



代理人 弁理士 上代哲司